

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-208918

(43)Date of publication of application : 25.07.2003

(51)Int.Cl.

H01M 10/04

H01M 2/16

H01M 10/40

(21)Application number : 2002-006513

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC
IND CO LTD

(22)Date of filing :

15.01.2002

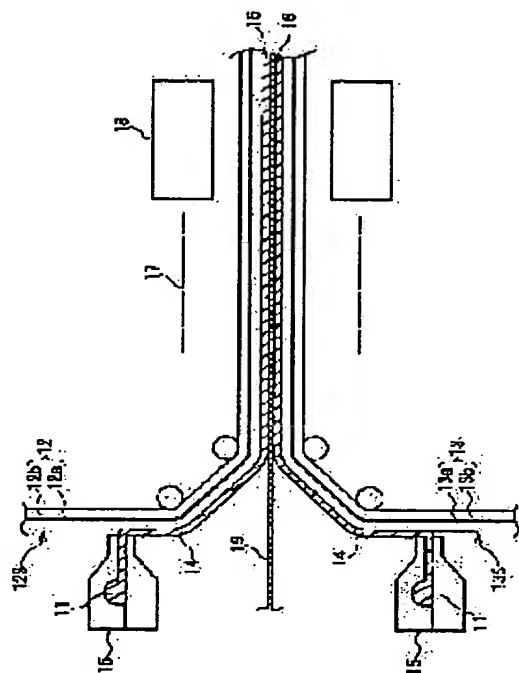
(72)Inventor : NISHIDA KOJI

(54) MANUFACTURING METHOD OF BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method of a battery in which no wrinkle is made on the separator.

SOLUTION: This method includes the first process of preparing a coating liquid 11 containing an organic solvent and polymer, the second process of coating the coating liquid 11 in which polymer content is in the range from 10 mass% to 40 mass% on one principal plane 12s of a positive electrode plate 12 and on one principal plane 13s of a negative electrode plate 13, the third process in which one principal plane 12s of the positive electrode plate 12 is made to oppose to one principal plane 13s of the negative electrode plate 13, and in which the positive electrode plate 12 is made to be adhered to the negative electrode plate 13 pinching the separator 19 while the polymer content in the coating liquid 11 is from 25 mass% to 55 mass%, and the fourth process of forming a porous membrane 16 by removing the organic solvent in the coating liquid 11.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-208918
(P2003-208918A)

(43) 公開日 平成15年7月25日 (2003.7.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 1 M 10/04		H 0 1 M 10/04	Z 5 H 0 2 1
2/16		2/16	P 5 H 0 2 8
10/40		10/40	Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2002-6513(P2002-6513)

(22) 出願日 平成14年1月15日 (2002.1.15)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 西田 耕次

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 110000040

特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ

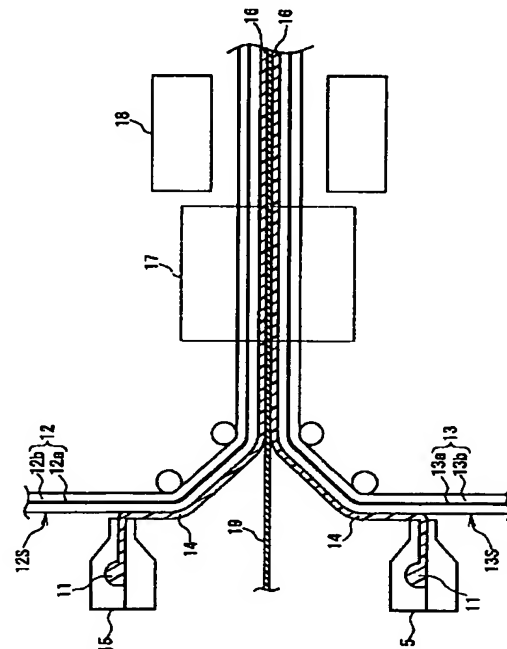
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 セパレータにシワが生じない電池の製造方法を提供する。

【解決手段】 有機溶剤とポリマーを含む塗液11を調製する第1の工程と、正極板12の一主面12sおよび負極板13の一主面13sに、ポリマーの含有率が10質量%~40質量%の範囲内にある塗液11を塗布する第2の工程と、正極板12の一主面12sと負極板13の一主面13sとを対向させ、塗布された塗液11のポリマーの含有率が25質量%~55質量%であるあいだに、正極板12と負極板13とをセパレータ19を挟んで密着させる第3の工程と、塗液11中の有機溶剤を除去することによって、多孔質膜16を形成する第4の工程とを含む。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機溶剤とポリマーとを含む塗液を調製する第1の工程と、

正極板の一主面および負極板の一主面に、前記ポリマーの含有率が10質量%～40質量%の範囲内にある前記塗液を塗布して塗膜を形成する第2の工程と、

前記正極板の一主面と前記負極板の一主面とを対向させ、前記塗膜中の前記ポリマーの含有率が25質量%～55質量%であるあいだに、前記正極板上に形成された前記塗膜と前記負極板上に形成された前記塗膜とを密着させる第3の工程と、

前記塗膜中の前記有機溶剤を除去することによって多孔質膜を形成する第4の工程とを含むことを特徴とする電池の製造方法。

【請求項2】 前記第3の工程において、前記正極板と負極板との間にセパレータが配置されるように、前記正極板と前記セパレータと前記負極板とを密着させる請求項1に記載の電池の製造方法。

【請求項3】 250℃以下の温度で溶解させたポリマーに不活性ガスの微細な気泡を分散させた塗液を調製する第1の工程と、

正極板および負極板から選ばれる少なくとも1つの極板の少なくとも1つの主面上に前記塗液を塗布することによって、前記少なくとも1つの主面上に多孔質膜を形成する第2の工程とを含むことを特徴とする電池の製造方法。

【請求項4】 前記第2の工程は、前記正極板の一主面と前記負極板の一主面とに前記塗液を塗布することによって、前記正極板の一主面および前記負極板の一主面のそれぞれに前記多孔質膜を形成する工程であり、

前記第2の工程ののちであって前記多孔質膜の温度が90℃～160℃の範囲内であるあいだに、前記正極板および前記負極板に形成された2つの前記多孔質膜でセパレータを挟んで一体化させる第3の工程をさらに含む請求項3に記載の電池の製造方法。

【請求項5】 ポリマーを有機溶剤に溶解させた溶液を調製する第1の工程と、

前記溶液と混和せず且つ前記有機溶剤よりも沸点が高い液体を前記溶液に混ぜて塗液を作製する第2の工程と、正極板および負極板から選ばれる少なくとも1つの極板の少なくとも1つの主面上に前記塗液を塗布して塗膜を形成する第3の工程と、

前記塗膜中の前記有機溶剤を蒸発させたのち、前記液体を蒸発させることによって、前記少なくとも1つの主面上に多孔質膜を形成する第4の工程とを含むことを特徴とする電池の製造方法。

【請求項6】 前記液体が、水、アルコール、または水とアルコールとの混合物である請求項5に記載の電池の製造方法。

【請求項7】 昇華性材料または発泡剤と、ポリマー

と、有機溶剤とを含む塗液を調製する第1の工程と、正極板および負極板から選ばれる少なくとも1つの極板の少なくとも1つの主面上に前記塗液を塗布して塗膜を形成する第2の工程と、

前記塗膜を加熱することによって、前記少なくとも1つの主面上に多孔質膜を形成する第3の工程とを含むことを特徴とする電池の製造方法。

【請求項8】 ポリマーと、有機溶剤と、前記有機溶剤とは極性が異なる物質とを含む塗液を作製する第1の工程と、

正極板および負極板から選ばれる少なくとも1つの極板の少なくとも1つの主面上に前記塗液を塗布して塗膜を形成する第2の工程と、

前記少なくとも1つの極板を、前記有機溶剤と相溶性を有し且つ前記物質と相溶性を有さない液体に浸漬する第3の工程と、

前記塗膜から前記有機溶剤と前記液体と前記物質とを除去することによって、前記少なくとも1つの主面上に多孔質膜を形成する第4の工程とを含むことを特徴とする電池の製造方法。

【請求項9】 前記物質が樟脳である請求項8に記載の電池の製造方法。

【請求項10】 前記ポリマーが、ポリフッ化ビニリデン、またはポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体である請求項1～9のいずれかに記載の電池の製造方法。

【請求項11】 前記塗液が、有機フィラーおよび無機フィラーから選ばれる少なくとも1つのフィラーであって且つ粒径が10μm以下のフィラーを含む請求項1～10のいずれかに記載の電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電池の製造方法、特にたとえばリチウムイオン系などの繰り返して充放電が行える二次電池の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、携帯電話あるいは携帯情報端末機などに搭載されているリチウムイオン二次電池やリチウムポリマー電池は、薄型軽量化、高容量化および高寿命化が望まれてきている。

【0003】 リチウムイオン二次電池の製造方法の一例を、図9を参照しながら説明する。リチウムイオン二次電池の極板群は、アルミ箔1aの両面に正極活物質層1bが形成された正極板1と、銅箔2aの両面に負極活物質層2bが形成された負極板2と、正極板1および負極板2よりも幅が広いセパレータ3とを用いて形成される。具体的には、正極板1と負極板2との間にセパレータ3が配置されるように、それらを渦巻き状に捲回、または積層する。

【0004】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、セバレータ3は厚さが15 μ m~27 μ m程度と薄いため、渦巻き状に捲回する場合には、セバレータ3にシワが生じやすい。このため、極板群を構成する際のシワや巻きずれによって歩留まりが低下する場合があった。また、セバレータにシワが生じると、充放電サイクル中に、セバレータのシワの部分に金属リチウムが析出したり電解液が偏在したりすることによって、電池特性や電池寿命を低下させる場合があった。

【0005】このような状況に鑑み、本発明は、セバレータにシワが生じない電池の製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明の第1の製造方法は、有機溶剤とポリマーとを含む塗液を調製する第1の工程と、正極板の一主面および負極板の一主面に、前記ポリマーの含有率が10質量%~40質量%の範囲内にある前記塗液を塗布して塗膜を形成する第2の工程と、前記正極板の一主面と前記負極板の一主面とを対向させ、前記塗膜中の前記ポリマーの含有率が25質量%~55質量%であるあいだに、前記正極板上に形成された前記塗膜と前記負極板上に形成された前記塗膜とを密着させる第3の工程と、前記塗膜中の前記有機溶剤を除去することによって多孔質膜を形成する第4の工程とを含むことを特徴とする。

【0007】上記第1の製造方法では、前記第3の工程において、前記正極板と負極板との間にセバレータが配置されるように、前記正極板と前記セバレータと前記負極板とを密着させてもよい。

【0008】また、本発明の第2の製造方法は、250℃以下の温度で溶解させたポリマーに不活性ガスの微細な気泡を分散させた塗液を調製する第1の工程と、正極板および負極板から選ばれる少なくとも1つの極板の少なくとも1つの主面上に前記塗液を塗布することによって、前記少なくとも1つの主面上に多孔質膜を形成する第2の工程とを含むことを特徴とする。

【0009】上記第2の製造方法では、前記第2の工程は、前記正極板の一主面と前記負極板の一主面とに前記塗液を塗布することによって、前記正極板の一主面および前記負極板の一主面のそれぞれに前記多孔質膜を形成する工程であり、前記第2の工程ののちであって前記多孔質膜の温度が90℃~160℃の範囲内であるあいだに、前記正極板および前記負極板に形成された2つの前記多孔質膜でセバレータを挟んで一体化させる第3の工程をさらに含んでもよい。

【0010】また、本発明の第3の製造方法は、ポリマーを有機溶剤に溶解させた溶液を調製する第1の工程と、前記溶液と混和せず且つ前記有機溶剤よりも沸点が高い液体を前記溶液に混ぜて塗液を作製する第2の工程と、正極板および負極板から選ばれる少なくとも1つの

極板の少なくとも1つの主面上に前記塗液を塗布して塗膜を形成する第3の工程と、前記塗膜中の前記有機溶剤を蒸発させたのち、前記液体を蒸発させることによって、前記少なくとも1つの主面上に多孔質膜を形成する第4の工程とを含むことを特徴とする。

【0011】上記第3の製造方法では、前記液体が、水、アルコール、または水とアルコールとの混合物であってもよい。

【0012】また、本発明の第4の製造方法は、昇華性材料または発泡剤と、ポリマーと、有機溶剤とを含む塗液を調製する第1の工程と、正極板および負極板から選ばれる少なくとも1つの極板の少なくとも1つの主面上に前記塗液を塗布して塗膜を形成する第2の工程と、前記塗膜を加熱することによって、前記少なくとも1つの主面上に多孔質膜を形成する第3の工程とを含むことを特徴とする。

【0013】また、本発明の第5の製造方法は、ポリマーと、有機溶剤と、前記有機溶剤とは極性が異なる物質とを含む塗液を作製する第1の工程と、正極板および負極板から選ばれる少なくとも1つの極板の少なくとも1つの主面上に前記塗液を塗布して塗膜を形成する第2の工程と、前記少なくとも1つの極板を、前記有機溶剤と相溶性を有し且つ前記物質と相溶性を有さない液体に浸漬する第3の工程と、前記塗膜から前記有機溶剤と前記液体と前記物質とを除去することによって、前記少なくとも1つの主面上に多孔質膜を形成する第4の工程とを含むことを特徴とする。

【0014】上記第5の製造方法では、前記物質が樟脳であってもよい。

【0015】上記第1~第5の製造方法では、前記ポリマーが、ポリフッ化ビニリデン、またはポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体であることが好ましい。

【0016】上記第1~第5の製造方法では、前記塗液が、有機フィラーおよび無機フィラーから選ばれる少なくとも1つのフィラーであって且つ粒径が10 μ m以下のフィラーを含んでもよい。

【0017】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態について説明する。なお、以下の実施形態では、同一の部分については同一の符号を付して重複する説明を省略する。

【0018】（実施形態1）実施形態1では、本発明の第1の製造方法について説明する。

【0019】実施形態1の製造方法では、まず、有機溶剤とポリマーとを含む塗液11を調製する（第1の工程）。有機溶剤には、たとえば、N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N-メチル-2-ピロリドン、トルエン、シクロヘキサノン、キシレン、メチルエチルケトン、アセトンを用いることができる。また、ポリマーに

は、ポリフッ化ビニリデン（以下、PVDFという場合がある）、またはポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレン（以下、HFPという場合がある）との共重合体を用いることができる。また、ポリマーには、ポリエチレンやポリプロピレンといったポリオレフィン系のポリマーや、ポリエステルやポリアミドなどのポリマーを用いることもできる。これらのポリマーは、以下の実施形態で説明するポリマーにも適用できる。

【0020】次に、正極板12の一主面12sおよび負極板13の一主面13sに、ポリマーの含有率が10質量%～40質量%の範囲内にある塗液11を塗布して塗膜14を形成する（第2の工程）。この工程の断面図を、図1に模式的に示す。なお、図1では、一部を除いてハッチングを省略する。正極板12は、支持体12aと支持体12aに支持された活物質層12bとを含む。また、負極板13は、支持体13aと支持体13aに支持された活物質層13bとを含む。これらの部材は、リチウムイオン二次電池やニッケル・水素二次電池など、製造する電池の種類に応じて選択される。たとえば、リチウムイオン二次電池を作製する場合には、支持体12aにはアルミ箔を用いることができ、活物質層12bにはリチウムやコバルトやマンガンを含む複合酸化物と適度な炭素系材料とを含む層を用いることができ、支持体13aには銅箔を用いることができ、活物質層13bには主に炭素系の材料を用いることができる。支持体には、金属箔、多数の微細孔が形成された金属箔、ラスタ状の金属箔、または、金属繊維や金属と樹脂との複合繊維を配置させた金属箔を用いることができる。また、金属系の導電材を含浸した不織布や、金属系導電材または金属系繊維を配合した紙を用いてもよい。これらの極板は、以下の実施形態においても適用できる。

【0021】なお、塗液11は、有機フィラーおよび無機フィラーから選ばれる少なくとも1つのフィラーであって且つ粒径が0.05μm～10μm程度のフィラーを含んでもよい（以下の実施形態においても同様である）。無機フィラーとしては、たとえばアルミナの粉末、炭酸カルシウムの粉末、酸化マグネシウムの粉末などを用いることができる。この構成によれば、のちの工程で形成される多孔質膜がフィラーを含むため、極板群を作製したときに正極板と負極板との距離を一定に保つことができる。

【0022】第2の工程では、正極板12および負極板13が相対する直前に、幅方向に均一な吐出量でダイノズル15から塗液11が正極板12および負極板13に塗布される。塗膜14の幅は、活物質層の幅と同じ程度である。なお、図1では、塗液11をダイノズル15によって塗布しているが、グラビア法、コンマ法、スプレー法、ドクターブレード法などを用いて塗布を行ってもよく、これらの方法を組み合わせてもよい（以下の実施形態においても同様である）。

【0023】次に、正極板12の一主面12sと負極板13の一主面13sとを対向させ、塗膜14中のポリマーの含有率が25質量%～55質量%の範囲内であるあいだに、正極板12と負極板13との間にセパレータ19が配置されるように、正極板12とセパレータ19と負極板13とを密着させる（第3の工程）。セパレータ19には、ポリプロピレンやポリエチレンなどのポリオレフィン樹脂からなる微多孔膜を用いることができる。正極板12および負極板13は、連続的または間欠的に走行させることができる。正極板12、負極板13、およびセパレータ19の走行速度は、同じであることが好ましく、たとえば、0.1m/分～10m/分の範囲内の速度で走行させればよい。なお、塗液11中のポリマーの含有率は、極板の走行速度や走行距離、作業空間の温度や換気を調整することによって調整する。

【0024】次に、塗液11中の有機溶剤を除去することによって、塗液11によって形成された塗膜14を多孔質膜16に変化させる（第4の工程）。有機溶剤の除去は、多孔化ユニット17および乾燥ユニット18によって行うことができる。多孔化ユニット17は、減圧、乾燥および加熱の少なくともいずれかが可能な装置である。多孔化ユニット17に入るとき塗液11中のポリマー含有率は、30質量%～60質量%である。減圧によって有機溶剤を除去する場合には、極板の側面方向のみから溶剤を除去するため、多孔化ユニットの長さは数十mとなる。ただし、貫通孔が形成された支持体を用いた場合には、多孔化ユニットの長さを数mに短縮することができる。なお、多孔化ユニット17と乾燥ユニット18とを一体化してもよく、その場合には効率よく短時間で多孔化を行うことができる。

【0025】このようにして、正極板12、多孔質膜16、セパレータ19、多孔質膜16および負極板13がこの順序で積層され一体化された極板群が得られる。その後は、図2に示すように、正極板12（または負極板13）の上に多孔質膜21とセパレータ19とを積層し、負極板13（または正極板12）の上に多孔質膜22を形成した極板群20を形成する。多孔質膜22の形成方法は、上述した多孔質膜16と同様の方法で形成できる。多孔質膜21とセパレータ19とは、実施形態2で説明する方法で形成できる。その後は、極板群20を渦巻き状に捲回、または積層し、ケース内に電解液と共に封入することによって電池を製造できる。極板群以外の材料は、製造する電池に応じて選択される。たとえば、ニッケル・水素二次電池を製造する場合には、水酸化カリウムを主な溶質とするアルカリ水溶液を電解液に用いることができる。また、リチウムイオン二次電池を製造する場合には、非水電解液を電解液に用いることができる。

【0026】実施形態1の製造方法によれば、セパレータにシワが生じないため、特性が高い電池を歩留まりよ

く製造できる。また、この製造方法によれば、セパレータ19の両側に配置された多孔質膜16によって、従来の電池に比べて、極板付近により多くの電解液を貯留することができる電池を製造できる。すなわち、この製造方法によれば、充放電特性や寿命特性が良好な電池を製造できる。

【0027】なお、実施形態1の製造方法では、第3の工程において、セパレータ19を挟まずに正極板12と負極板13とを密着させてもよい。この製造方法について、断面図を図3に模式的に示す。なお、この製造方法は、セパレータ19を用いないことを除いて図1の製造方法と同様であるため、重複する説明は省略する。この製造方法では、正極板12および負極板13のそれぞれの両面に多孔質膜16を形成する。正極板12と負極板13との貼り合わせは、多孔化を行う前であっても多孔化を行ったあとであってもよい。極板群の両面に形成する多孔質膜16は、図3に示す工程において同時に形成してもよいし、図3に示す工程が終了してから、極板群の両面にさらに多孔質膜を形成する方法によって形成してもよい。

【0028】（実施形態2）実施形態2では、本発明の第2の製造方法について説明する。

【0029】実施形態2の製造方法では、まず、250℃以下の温度で溶解させたポリマー（いわゆるホットメルト樹脂）に、不活性ガスの微細な気泡を分散させた塗液41を調製する（第1の工程）。ポリマーには、ポリフッ化ビニリデン、またはポリフッ化ビニリデンとHF Pとの共重合体を用いることができる。また、不活性ガスには、窒素ガス、炭酸ガス、アルゴンガスなどを用いることができる。不活性ガスの気泡を分散させるには、不活性ガスを高い圧力でホットメルト樹脂に注入すればよい。

【0030】次に、図4に示すように、正極板および負極板から選ばれる少なくとも1つの極板42の一面42s上に、塗液41を塗布することによって、一面42s上に多孔質膜43を形成する（第2の工程）。極板42には、実施形態1で説明した正極板12または負極板13を用いることができる。第2の工程では、吐出ダイ44から吐出されて塗布された塗液41は、圧力が開放されることによって不活性ガスが放出されるとともに温度が低下し、ポリマーからなる多孔質膜43が形成される。塗液41の塗布は、吐出ダイ44を用いて行うことができる。

【0031】なお、多孔質膜43は、正極板または負極板のいずれかの両面に形成してもよい。また、図5に示すように多孔質膜43上にセパレータ19を貼りあわせてもよく、実施形態1のように正極板12と負極板13との間にセパレータ19を挟み込んでもよい。このときセパレータ19は、塗液41によって形成された多孔質膜43の温度が90℃～160℃の範囲内であるうちに

接着することが好ましい。

【0032】以上のように、多孔質膜、または多孔質膜とセパレータとの積層体が正極板と負極板との間に配置されるような極板群を形成し、その極板群を渦巻き状に捲回、または積層し、電解液と共にケース内に封入することによって電池を製造できる。

【0033】実施形態2の製造方法によれば、セパレータとして機能する多孔質膜43にシワが生じないため、特性が高い電池を歩留まりよく製造できる。また、この製造方法によれば、極板42上に配置された多孔質膜43によって、極板付近に多くの電解液を貯留することができる電池を製造できる。すなわち、この製造方法によれば、充放電特性や寿命特性が良好な電池を製造できる。

【0034】（実施形態3）実施形態3では、本発明の第3の製造方法について説明する。

【0035】実施形態3の製造方法では、まず、ポリマーを有機溶剤に溶解させた溶液を調製する（第1の工程）。ポリマーには、ポリフッ化ビニリデン、またはポリフッ化ビニリデンとHF Pとの共重合体を用いることができる。有機溶剤には、たとえば、N-メチル-2-ピロリドン、アセトン、メチルエチルケトン、トルエン、シクロヘキサノン、キシレン、ジメチルホルムアミドなどを用いることができる。

【0036】次に、上記溶液と混和せず且つ上記有機溶剤よりも沸点が高い液体を上記溶液に混ぜることによってエマルジョン状の塗液を作製する（第2の工程）。上記液体には、たとえば、水、エタノールなどのアルコール、水とアルコールとの混合物を用いることができる。

【0037】次に、図6（a）に示すように、正極板および負極板から選ばれる少なくとも1つの極板62の少なくとも1つの主面上に、上記塗液を塗布して塗膜63を形成する（第3の工程）。図6では、極板62の両面に塗膜63を形成する場合を示す。極板62には、実施形態1で説明した正極板12または負極板13を用いることができる。

【0038】次に、塗膜63中の上記有機溶剤を蒸発させたのち、上記液体を蒸発させることによって、図6

（b）に示すように、極板62の少なくとも1つの主面上に多孔質膜64を形成する（第4の工程）。具体的には、まず、有機溶剤が蒸発し且つ上記液体の蒸発が少ない温度で一定の時間加熱を行うことによって、有機溶剤を蒸発させ、塗膜63を半硬化状態にする。その後、上記液体が蒸発する温度で加熱を行うことによって、多孔質膜64を形成する。

【0039】なお、実施形態3の製造方法では、実施形態1や実施形態2と同様に、セパレータ19を多孔質膜に貼り付けたり、正極板と負極板でセパレータを挟み込んで極板群を作製してもよい。

【0040】以上のように、多孔質膜、または多孔質膜

とセパレータとの積層体が正極板と負極板との間に配置されるような極板群を形成し、その極板群を渦巻き状に捲回、または積層し、電解液と共にケース内に封入することによって電池を製造できる。

【0041】実施形態3の製造方法によれば、セパレータとして機能する多孔質膜64にシワが生じないため、特性が高い電池を歩留まりよく製造できる。また、この製造方法によれば、極板62上に配置された多孔質膜64によって、極板付近に多くの電解液を貯留することができる電池を製造できる。すなわち、この製造方法によれば、充放電特性や寿命特性が良好な電池を製造できる。

【0042】（実施形態4）実施形態4では、本発明の第4の製造方法について説明する。

【0043】実施形態4の製造方法では、まず、昇華性材料または発泡剤と、ポリマーと、有機溶剤を含む塗液を調製する（第1の工程）。昇華性材料には、たとえば樟脳や、安息香酸、セリチル酸などを用いることができる。発泡剤には、樟脳、安息香酸、セリチル酸、発泡性ウレタン、またはガスを隔壁シェルで覆ったものを使用できる。隔壁シェルには、電池内に残存しても電池反応に影響を与えない材料を用いることが好適であり、具体的には、メラミン樹脂、尿素樹脂、ゼラチンなどを用いることができる。ポリマーには、ポリフッ化ビニリデン、またはポリフッ化ビニリデンとHFPとの共重合体を用いることができる。有機溶剤には、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、アセトン、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン、シクロヘキサノンなどを用いることができる。

【0044】次に、図7(a)に示すように、正極板および負極板から選ばれる少なくとも1つの極板72の少なくとも1つの主面上に、上記塗液を塗布して塗膜73を形成する（第2の工程）。図7(a)では、極板72の両面に塗膜73を形成する場合を示している。極板72には、実施形態1で説明した正極板12または負極板13を用いることができる。

【0045】次に、塗膜73を加熱することによって図7(b)に示すように、昇華性材料を昇華、または発泡剤を発泡させ、上記少なくとも1つの主面上に多孔質膜74を形成する（第3の工程）。昇華性材料の昇華、または発泡剤の発泡は、塗膜73を加熱することによって行うことができる。

【0046】なお、実施形態4の製造方法では、実施形態1や実施形態2と同様に、セパレータ19を多孔質膜に貼り付けたり、正極板と負極板でセパレータを挟み込んで極板群を作製してもよい。

【0047】以上のように、多孔質膜、または多孔質膜とセパレータとの積層体が正極板と負極板との間に配置されるような極板群を形成し、その極板群を渦巻き状に捲回、または積層し、電解液と共にケース内に封入する

ことによって電池を製造できる。

【0048】実施形態4の製造方法によれば、セパレータとして機能する多孔質膜74にシワが生じないため、特性が高い電池を歩留まりよく製造できる。また、この製造方法によれば、極板72上に配置された多孔質膜74によって、極板付近に多くの電解液を貯留することができる電池を製造できる。すなわち、この製造方法によれば、充放電特性や寿命特性が良好な電池を製造できる。

10 【0049】（実施形態5）実施形態5では、本発明の第5の製造方法について説明する。

【0050】実施形態5の製造方法では、まず、ポリマーと、有機溶剤と、その有機溶剤とは極性が異なる物質を含む塗液を調製する（第1の工程）。ポリマーには、ポリフッ化ビニリデン、またはポリフッ化ビニリデンとHFPとの共重合体を用いることができる。有機溶剤には、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、アセトン、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン、シクロヘキサノンなどを用いることができる。また、上記物質には、樟脳、安息香酸、セリチル酸などを用いることができる。これらの中でも、ポリマーとしてポリフッ化ビニリデンまたはポリフッ化ビニリデンとHFPとの共重合体を用い、有機溶剤にN-メチル-2-ピロリドンまたはアセトンまたはこれらの混合溶液を用い、上記物質に樟脳を用いる組み合わせが好ましい。

【0051】次に、図8(a)に示すように、正極板および負極板から選ばれる少なくとも1つの極板82の少なくとも1つの主面上に、上記塗液を塗布して塗膜83を形成する（第2の工程）。正極板または負極板には、実施形態1で説明した正極板12または負極板13を用いることができる。なお、図8(a)では、極板82の両面に塗膜83を形成する場合を示している。

【0052】次に、図8(b)に示すように、極板82を、上記有機溶剤と相溶性を有し且つ前記物質と相溶性を有さない液体84に浸漬する（第3の工程）。液体84は、塗液中の有機溶剤および上記物質に応じて選択される。たとえば、有機溶剤にN-メチル-2-ピロリドンを用い、上記物質に樟脳を用いた場合には、液体84として水またはアルコール（たとえばエタノール）を用いることができる。この場合、N-メチル-2-ピロリドンと水またはアルコールとが混ざり合ってポリマー（たとえばPVDF）がゲル状に半固化するとともに、水に難溶である樟脳はポリマーの周囲などに固体となって析出する。

【0053】次に、塗膜83から、上記有機溶剤と上記液体84と上記物質とを除去することによって、図8(c)に示すように、極板82の少なくとも1つの主面上に多孔質膜85を形成する（第4の工程）。有機溶剤と液体84と上記物質とは、たとえば加熱によって塗膜83から除去することができる。

【0054】なお、実施形態5の製造方法では、実施形態1や実施形態2と同様に、セバレータ19を多孔質膜に貼り付けたり、正極板と負極板でセバレータを挟み込んで極板群を作製してもよい。

【0055】以上のように、多孔質膜、または多孔質膜とセバレータとの積層体が正極板と負極板との間に配置されるような極板群を形成し、その極板群を渦巻き状に捲回、または積層し、電解液と共にケース内に封入することによって電池を製造できる。

【0056】実施形態5の製造方法によれば、セバレータとして機能する多孔質膜85にシワが生じないため、特性が高い電池を歩留まりよく製造できる。また、この製造方法によれば、極板82上に配置された多孔質膜85によって、極板付近に多くの電解液を貯留することができる電池を製造できる。すなわち、この製造方法によれば、充放電特性や寿命特性が良好な電池を製造できる。

【0057】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明する。

【0058】（実施例1）実施例1では、実施形態1の製造方法で極板群を作製した例について説明する。

【0059】まず、有機溶剤100質量部に対して、ポリマーを10質量部添加した塗液11を作製した。有機溶剤にはN-メチル-2-ピロリドンを用い、ポリマーにはポリフッ化ビニリデンを用いた。

【0060】この塗液11を、図1に示す装置で正極板12と負極板13とに塗布して塗膜を形成した。正極板の塗膜と負極板の塗膜との間隔は、50 μ mに設定した。

【0061】その後、塗液11中のポリマーの固形分濃度が25質量%~55質量%となったところで、図1に示すように2つの塗膜とセバレータ（ポリエチレンを主成分とする微多孔膜）とを貼り付けた。塗膜は、塗布直後の表面張力の作用によって、セバレータと緩やかに貼り付いていった。セバレータは、ダイノズル15から吐出させる塗液11の吐出量を調整することによって偏りなく貼り付けることができた。

【0062】その後、塗液中のポリマーの含有率が30質量%~60質量%となったところで、多孔化ユニット17で減圧（圧力：133Pa（1Torr））して有機溶剤を除去した。なお、実施例1では、開孔処理を行った支持体を利用した。その後、乾燥ユニット18で乾燥して、正極板/多孔質膜/セバレータ/多孔質膜/負極板が積層された極板群を得た。

【0063】なお、セバレータ19を挟まないで図3に示すように塗膜同士を接着して極板群を作製する方法も実施したが、良好な結果が得られた。

【0064】（実施例2）実施例2では、実施形態2で説明した方法によって極板群を作製した一例について説

明する。

【0065】まず、250℃以下の温度で溶解させたポリマー（ポリフッ化ビニリデンとHF Pとの共重合体）に、不活性ガスであるアルゴンガスを高い圧力で注入した。このようにして、ホットメルト樹脂に不活性ガスの微細な気泡を分散させた塗液41を調製した。次に、正極板12の一面と負極板13の一面とに塗液41をフィルム状に塗付した。このとき、塗液41中の不活性ガスが放出されて多孔質膜43が形成された。

【0066】その後、多孔質膜43の温度が90℃~130℃の範囲内であるあいだに、セバレータを挟み込んで正極板と負極板とを密着させた。このようにして、正極板/多孔質膜/セバレータ/多孔質膜/負極板が積層された極板群を得た。

【0067】（実施例3）実施例3では、実施形態3で説明した方法で極板とセバレータとの積層体を作製した一例について説明する。

【0068】まず、ポリマーを有機溶剤に溶解させた溶液を調製した。ポリマーには、ポリフッ化ビニリデンとHF Pとの共重合体を用い、有機溶剤には、N-メチル-2-ピロリドン（沸点：約200℃）を用いた。次に、上記溶液に、溶解させたポリマーの質量と等量の1-ドデカノール（沸点：220℃~240℃程度）を混合して塗液を作製した。

【0069】次に、この塗液を極板に塗布して塗膜（厚さ：約60 μ m）を形成した。そして、塗膜が乾燥する前に塗膜にセバレータ（ポリエチレンを主成分とする微多孔膜）を貼り付けた。

【0070】その後、N-メチル-2-ピロリドンを蒸発させるために70℃で10分間熱処理し、塗膜を半凝固させた。次に、1-ドデカノールを蒸発させるために、110℃で熱処理を行った。この2段階の熱処理によって、多孔質膜を形成した。このようにして、極板/多孔質膜/セバレータが積層された極板群を得た。

【0071】（実施例4）実施例4では、実施形態4の製造方法によって極板群を作製した一例について説明する。まず、昇華性材料である樟脳と、ポリフッ化ビニリデンと、N-メチル-2-ピロリドンとを含む塗液を調製した。具体的には、まず、ポリフッ化ビニリデンをN-メチル-2-ピロリドンに溶解させた。このとき、ポリフッ化ビニリデンは完全に溶かすのではなく、樹脂粒子の周囲がゼリー状に溶ける程度に溶解させた。次に、ポリフッ化ビニリデンの固形分に対し2倍の樟脳を溶液に添加して混合し、塗液を調製した。ただし、溶解した樟脳は、塗液中のゼリー状のポリフッ化ビニリデンの粒子の周囲に均等に分散させ、ポリフッ化ビニリデンに吸着させた。

【0072】次に、正極板12および負極板13上に塗液を塗布して塗膜73を形成した。そして、塗膜73が乾燥する前にセバレータ（ポリエチレンを主成分とする

微多孔膜)を挟み込んで貼り付けた。

【0073】その後、70℃の温度で15分間熱処理を行うことによって、N-メチル-2-ピロリドンと樟脳とを塗膜73から除去し、多孔質膜74を形成した。このようにして、正極板/多孔質膜/セバレータ/多孔質膜/負極板が積層された極板群を得た。

【0074】(実施例5)実施例5では、実施形態5で説明した方法によって極板と多孔質膜とセバレータとの積層体を作製した一例について説明する。

【0075】まず、ポリフッ化ビニリデンと、N-メチル-2-ピロリドンと、樟脳を溶かしたアセトン溶液とを混合して塗液を調製した。

【0076】次に、塗液を極板82に塗布して塗膜83を形成した。そして、塗膜83が乾燥する前にセバレータ(ポリエチレンを主成分とする微多孔膜)を貼り付けた。

【0077】その後、極板82を水に浸漬した。これによって、N-メチル-2-ピロリドンとアセトンと水とが混ざり合った。一方、ポリフッ化ビニリデンはゲル状に半固形化した。また、樟脳は水と相溶性がないため、ゲル状になったポリフッ化ビニリデンの周囲などに固体となって析出した。

【0078】その後、50℃の温度で加熱することによって塗膜から溶媒を除去した。次に、80℃の温度で加熱することによって樟脳と微量に残る溶媒とを完全に除去した。このようにして、極板/多孔質膜/セバレータが積層された積層体を得た。

【0079】このようにして得られた積層体を用いてリチウム二次電池を作製した。一方、比較例として、従来のセバレータを用いたリチウム二次電池も作製した。これらの2つの電池について、20℃の環境下で0.7C(1C=950mA)充電と1.0C放電とを繰り返す充放電サイクル試験を行い、放電容量の推移を測定した。測定結果を表1に示す。なお、表1の数値は、サイクル前(0サイクル)における放電容量を100%としたときの放電容量の変化を示している。

【0080】

【表1】

	放電容量の推移		
	0サイクル	500サイクル	1000サイクル
比較例の電池	100%	85%	65%
実施例の電池	100%	88%	80%

【0081】表1に示すように、本発明の製造方法で製造した電池は、サイクル経過に伴う容量低下が少なく、寿命を大幅に向上できた。

【0082】以上、本発明の実施の形態について例を挙げて説明したが、本発明は、上記実施の形態に限定されず本発明の技術的思想に基づき他の実施形態に適用することができる。

【0083】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の製造方法によれば、セバレータとして機能する多孔質膜または多孔質膜とセバレータとの積層体を極板上に形成するため、電池の製造時にセバレータに巻きずれが生じることを防止できる。このため、この製造方法によれば、特性が高い電池を歩留まりよく製造できる。また、本発明の製造方法によれば、正極板と負極板との間隔が一定である電池を製造できる。

【0084】さらに、本発明の製造方法で製造された電池は、極板に密着した多孔質膜が電解液を保持する。このため、本発明の製造方法によれば、電解液の偏在が少なく充放電特性や寿命特性が良好な電池を製造できる。本発明の製造方法は、リチウムイオン二次電池や、ニッケル・水素二次電池など様々な電池に適用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の製造方法について一例の一工程を模式的に示す断面図である。

【図2】 本発明の電池の製造方法について一例の他の一工程を模式的に示す断面図である。

【図3】 本発明の電池の製造方法について他の一例の一工程を模式的に示す断面図である。

【図4】 本発明の電池の製造方法についてその他の一例の一工程を模式的に示す断面図である。

【図5】 本発明の電池の製造方法についてその他の一例の一工程を模式的に示す断面図である。

【図6】 本発明の電池の製造方法についてその他の一例の一工程を模式的に示す断面図である。

【図7】 本発明の電池の製造方法についてその他の一例の一工程を模式的に示す断面図である。

【図8】 本発明の電池の製造方法についてその他の一例の一工程を模式的に示す断面図である。

【図9】 従来の電池の製造方法について一工程を模式的に示す斜視図である。

【符号の説明】

11、41 塗液

12 正極板

12s、13s、42s 一主面

13 負極板

14、63、73、83 塗膜

15 ダイノズル

16、21、43、64、74、85 多孔質膜

17 多孔化ユニット

18 乾燥ユニット

19 セバレータ

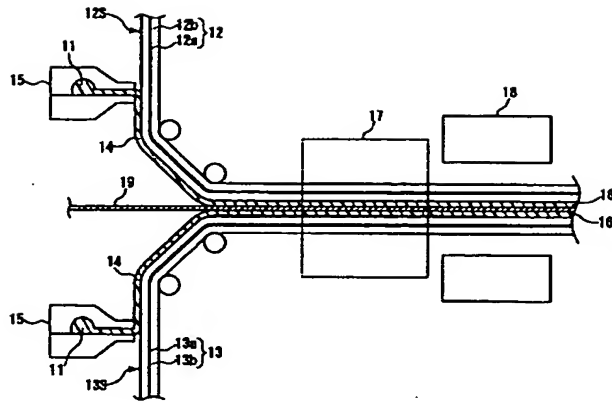
20 極板群

42、62、72、82 極板

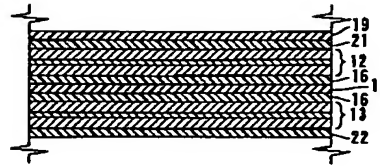
44 吐出ダイ

84 液体

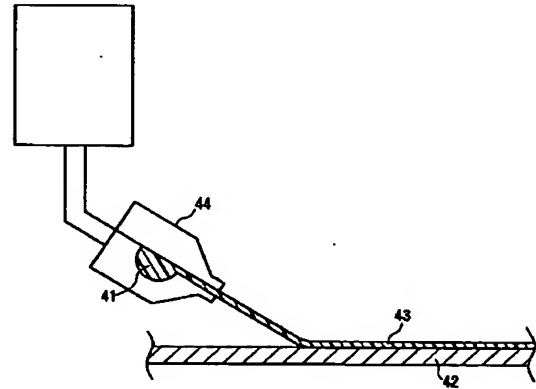
【図1】



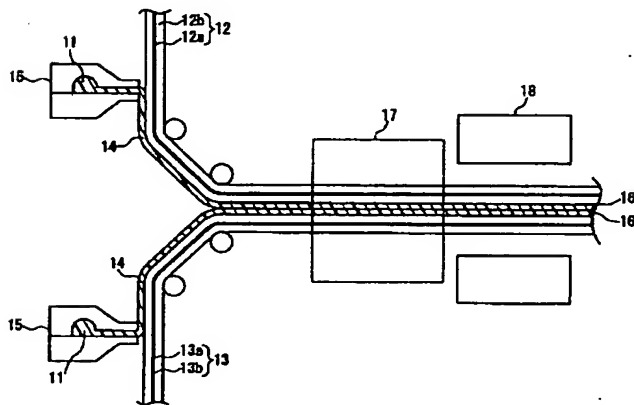
【図2】



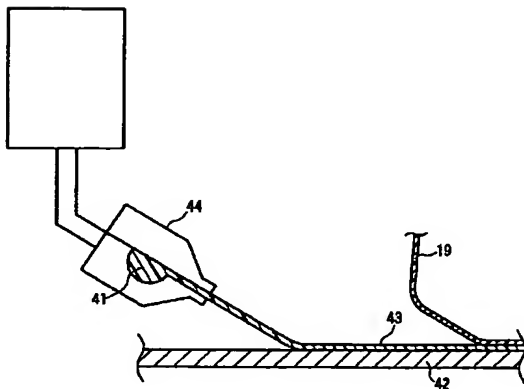
【図4】



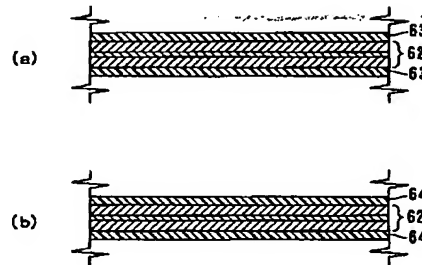
【図3】



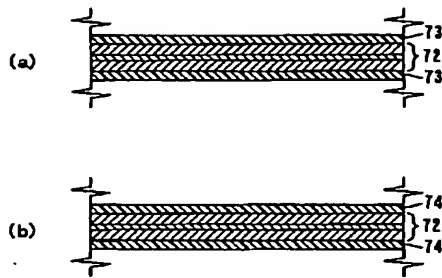
【図5】



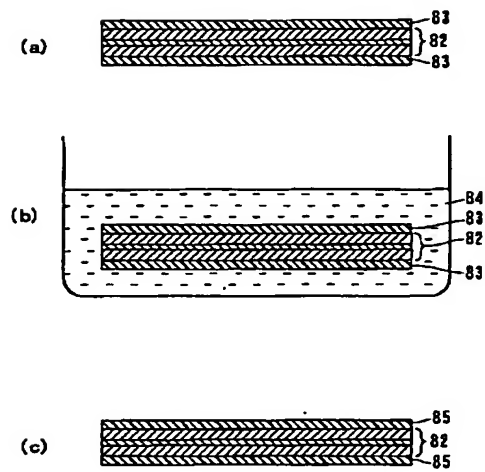
【図6】



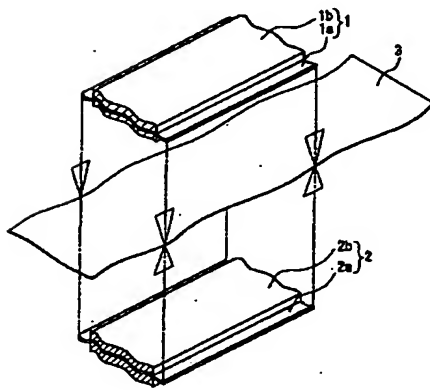
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

F ターム(参考) SH021 AA06 BB11 BB12 BB13 EE02
 HH01 HH03 HH06
 SH028 AA05 BB02 BB03 EE04 EE06
 EE10 HH01 HH05 HH08
 SH029 AJ02 AJ05 AJ14 AK03 AL06
 AM01 BJ14 CJ05 CJ22 DJ04
 EJ03 EJ11 EJ12 HJ01 HJ05
 HJ14